

## **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗ(а)ПИРЕНА В ПОЧВАХ С ПОМОЩЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

*Л.И.Белых, А.Н.Киреева, А.Н.Смагунова, Ю.М.Малых, Э.Э.Пензина  
Иркутский государственный университет  
664033, Иркутск, Лермонтова, 126*

Разработана низкотемпературнолюминесцентная методика определения Б(а)П в нефракционированных экстрактах, полученных из почв различного типа. Для выбора оптимальных условий анализа получены модели, характеризующие влияние компонентов ПАУ на результаты анализа Б(а)П и интенсивности фона. Установлены причины наблюдаемых эффектов.

Оценены метрологические характеристики разработанной методики: сходимость, воспроизводимость и правильность результатов анализа.

**Белых Лариса Ивановна** – старший научный сотрудник НИИ биологии при Иркутском государственном университете, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** экологическая химия полициклических ароматических углеводородов.

**Автор более 70 опубликованных работ.**

**Киреева Анна Николаевна** – аспирант кафедры физических методов анализа Иркутского государственного университета.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, метрология, экология.

**Автор 7 опубликованных работ.**

**Смагунова Антонина Никоновна** – заслуженный деятель науки Российской Федерации, доктор технических наук, профессор Иркутского государственного университета.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, рентгеноспектральный анализ, контроль техногенных процессов, метрология, экология.

**Автор около 300 опубликованных работ.**

**Малых Юлия Михайловна** – аспирант кафедры физических методов анализа Иркутского государственного университета.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, метрология, экология.

**Автор 2 опубликованных тезисов.**

**Пензина Эмилия Эдуардовна** – ведущий научный сотрудник НИИ прикладной физики при Иркутском государственном университете, кандидат физико-математических наук.

**Область научных интересов:** люминесценция, экология.

**Автор более 100 опубликованных работ.**

Среди приоритетных загрязняющих веществ объектов природной среды значительную долю составляют полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), многие из которых проявляют канцерогенные, мутагенные эффекты и относятся к чрезвычайно опасным суперэкогенотоксикантам 1-го класса опасности. Характерные для них высокие температуры плавления и кипения, гидрофобность, относительная стабиль-

ность обеспечивают сильные адсорбционные свойства, что приводит к накоплению этих загрязнителей в почвах, донных отложениях. Отсюда ПАУ могут поступать в сельскохозяйственные растения, воду, а затем - в пищу животных и человека.

Природоохранные организации США выделили для контроля 129 наиболее опасных загрязнителей, из которых 16 являются ПАУ [1]. Европей-

ское бюро стандартов обязательному контролю подвергают из этих соединений 6 углеводородов: флуорантен, бенз(в)флуорантен, бенз(к)флуорантен (Б(к)Ф), бенз(а)пирен (Б(а)П), бенз(г, h, i)перилен (Б(г, h, i)П), индено(1, 2, 3с, d)пирен. Среди упоминаемых 16 ПАУ самым сильным канцерогеном считается Б(а)П: его доля в составе суммарной массы контролируемых ПАУ варьируется от 1 до 20 %, но вклад в канцерогенную активность составляет от 40 до 100 %. Вероятно, поэтому в нашей стране Б(а)П принят индикаторным представителем всей группы ПАУ и его относят к санитарно-нормируемому, законодательно контролируемому канцерогену [2].

В отечественной аналитической практике для определения ПАУ, в том числе Б(а)П, наибольшее методическое, аппаратное развитие получил метод низкотемпературной люминесценции (НТЛ), основанный на регистрации квазилинейчатых (тонкоструктурных) спектров люминесценции низких концентраций ( $\leq 1 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>) в углеводородных (н-гексан, н-октан) матрицах, замороженных при температуре кипения жидкого азота (77 К). Согласно фундаментальным исследованиям [3-5], ПАУ определяют в неочищенных экстрактах и в хроматографических элюатах сложных органических смесей природных и техногенных объектов, поэтому в литературе [6-9] изучаются возможности определения индивидуальных соединений в присутствии ПАУ разной структуры. Установлено, что в условиях селективного возбуждения квазилинейчатых спектров люминесценции, при использовании спектрофлуориметров с высокой разрешающей способностью и способа добавок определяемого компонента без [10, 11] или со стандартизацией аналитического сигнала по интенсивности фона [12], Б(а)П определяют с воспроизводимостью относительного стандартного отклонения (ОСО)  $S_{гв} = 5-16\%$ . Однако в указанных работах [10, 11] мало внимания уделено количественной оценке влияния сопутствующих ПАУ на результаты анализа Б(а)П.

К настоящему времени разработан и апробирован ряд методик выполнения измерения массовой концентрации Б(а)П на основе тонкоструктурной НТЛ в различных объектах [10-14]. По методикам [10, 12, 13] Б(а)П определяют на отечественных спектрометрах с высокой разрешающей способностью (ДФС-12, ДФС-24, СДЛ-2) в экстрактах или в элюатах по интенсивной аналитической линии люминесценции 403 нм, возбуждая ее излучением с длиной волны 367 нм. Для определения Б(а)П в нефракционированных эк-

страктах промышленных выбросов известны аттестованные [11, 14] методики с использованием серийных флуориметров "Hitachi MRF-4" (Япония) [11] и "Флюорат-02" (Россия) [14], имеющих невысокую разрешающую способность. В первой методике учитывается возможное наложение Б(к)Ф на аналитическую линию Б(а)П, во второй - нет. Количественное содержание Б(а)П определяют способом внутреннего стандарта, используя Б(г, h, i)П [10, 11, 13], или добавок [12, 14]. Следует отметить, что в приведенных методиках недостаточное внимание уделено изучению их метрологических характеристик, в частности при оценке воспроизводимости не определяли компоненты случайной погрешности, вносимые на отдельных этапах анализа; отсутствуют корректные оценки правильности результатов анализа.

Целью настоящей работы явилась разработка низкотемпературной люминесцентной методики определения Б(а)П в почвах различного типа: серые лесные, дерново-подзолистые, черноземы выщелоченные. Пробы отбирались в сельскохозяйственных, лесных, городских и промышленных районах с различной степенью антропогенной нагрузки.

**Реактивы и материалы.** н-Гексан, хлороформ, н-октан марки "ч" перегоняли дважды на фракционной колонке, контролируя их чистоту по люминесценции в области 390-410 нм. Стандартные растворы Б(а)П готовили разбавлением н-октаном государственного стандартного образца (ГСО 7064-93, АО "Экрос", Россия), представляющего раствор Б(а)П в н-гексане с массовой концентрацией  $98,7 \pm 4,5$  мкг/см<sup>3</sup>. Использовали антрацен, дибенз(а, h)антрацен, бенз(в)флуорантен, бенз(к)флуорантен фирмы "Supelco Co" (США) со степенью чистоты не менее 97 %. Их модельные растворы готовили растворением 5 мг вещества в 100 см<sup>3</sup> н-октана с последующим разбавлением до концентрации 30 нг/см<sup>3</sup>.

**Аппаратура.** Измерения проводили на флуоресцентном спектрофотометре "Hitachi 650-10S" (Япония) с приставкой для охлаждения до температуры кипения жидкого азота (77 К). Спектральное разрешение прибора 1,5 нм. Воспроизводимость длин волн монохроматоров, выделяющих спектр возбуждения и люминесценции,  $\pm 1$  нм.

Спектр люминесценции Б(а)П возбуждали длиной волны  $\lambda_{возб} = 367$  нм. Аналитический сигнал измеряли как интенсивность линии  $\lambda_{люм} = 403$  нм ( $I_{403}$ ) над уровнем фона со стороны коротких длин волн ( $\lambda_{ф} = 400$  нм).

При проведении исследований использовали также анализатор жидкости "Флюорат 02" (Рос-

сия) с криоприставкой. Спектральное разрешение монохроматора равно 1,5 нм. Селективное возбуждение Б(а)П проводится излучением, выделенным с помощью светофильтра. Интенсивность аналитического сигнала измеряется на  $\lambda_{\text{люм}} = 403$  нм с автоматическим вычитанием фона ( $\lambda_{\text{ф}} = 398$  нм).

#### Оценка влияния сопутствующих ПАУ на результаты анализа Б(а)П

Б(а)П определяли в нефракционированных экстрактах из почв, содержащих органические вещества, включая ПАУ разной структуры, что было обусловлено необходимостью количественной оценки влияния последних на результаты измерения. Для этого применяли аппарат математического планирования эксперимента, ис-

пользуя на начальном этапе в качестве функции отклика интенсивность аналитической линии Б(а)П ( $I_{403}$ ) или фона ( $I_{400}$ ). Факторами служили концентрации компонентов:  $X_1$  - дибенз(а,һ)антрацен (ДБ(а,һ)А),  $X_2$  - бенз(в)флуорантен (Б(в)Ф),  $X_3$  - бенз(к)флуорантен (Б(к)Ф),  $X_4$  - антрацен (Ант). Их выбор обусловлен тем, что они имеют линии спектров люминесценции вблизи аналитической линии и фона Б(а)П (395-405 нм) (табл. 1) и обычно сопутствуют ему даже в хроматографических элюатах [3.8]. Планировали полный факторный эксперимент, поэтому число опытов в его матрице равно  $N=16$ , т.е., согласно химическому составу, задаваемому матрицей, готовили 16 модельных н-октановых растворов указанных компонентов ПАУ (табл.2).

Таблица 1

Длины волн спектров возбуждения и люминесценции ПАУ [10]

ПАУ	Длины волн излучения, нм	
	возбуждающего, $\lambda_{\text{возб}}$	люминесцентного, $\lambda_{\text{люм}}$
1. Дибенз(а,һ)антрацен	286, <b>299*</b> , 323, 334, 351	<b>394, 405</b> , 418, 422
2. Бенз(в)флуорантен	290, <b>301, 350, 367</b>	<b>396, 403, 424</b> , 430, 445, 450
3. Бенз(к)флуорантен	296, <b>310</b> , 383, 404	<b>404</b> , 413, 432, 460
4. Антрацен	<b>253</b> , 340, <b>357</b> , 376	<b>377</b> , 383, <b>399, 402</b> , 423
5. Бенз(а)пирен	286, <b>298</b> , 350, <b>370</b> , 388	<b>403</b> , 408, 427, 431

\*Характеристические  $\lambda_{\text{возб}}$  и  $\lambda_{\text{люм}}$  выделены жирным шрифтом.

Содержание Б(а)П во всех модельных растворах оставалось постоянным и равным 20 нг/см<sup>3</sup>, что соответствовало условиям наилучшей воспроизводимости измерения аналитического сигнала на используемой аппаратуре. Для варьируемых

факторов нижний уровень содержания каждого компонента равен нулю, а верхний - 30 нг/см<sup>3</sup>, что обычно близко к соотношению между содержаниями Б(а)П и выбранных ПАУ в реальных пробах (табл.2).

Таблица 2

Химический состав модельных смесей (нг/см<sup>3</sup>)

Номер смеси	Содержание ПАУ					Номер смеси	Содержание ПАУ				
	Б(а)П	ДБ(а,һ)А	Б(в)Ф	Б(к)Ф	Ант		Б(а)П	ДБ(а,һ)А	Б(в)Ф	Б(к)Ф	Ант
1	20	0	0	0	0	9	20	0	0	0	30
2	20	30	0	0	0	10	20	30	0	0	30
3	20	0	30	0	0	11	20	0	30	0	30
4	20	30	30	0	0	12	20	30	30	0	30
5	20	0	0	30	0	13	20	0	0	30	30
6	20	30	0	30	0	14	20	30	0	30	30
7	20	0	30	30	0	15	20	0	30	30	30
8	20	30	30	30	0	16	20	30	30	30	30

Функцию отклика аппроксимировали многомерным полиномом:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i}^k a_{ij} x_i x_j + \dots$$

где  $a_0$ ,  $a_i$ ,  $a_{ij}$  - эмпирические коэффициенты,  $x_i$ ,  $x_j$  - значение уровней соответственно i-го и j-го факторов; k - число факторов.

Для оценки воспроизводимости (ОСО  $S_{\text{гв}}$ ) из-



мерения отклика каждый опыт матрицы планирования независимо повторяли трижды, включая приготовление растворов.

Модели с учетом значимости коэффициентов приведены в табл. 3. Для упрощения их сопостав-

ления коэффициенты нормировали относительно свободного члена. Оценка по F-критерию показала, что все модели адекватно описывают исследуемый процесс.

Таблица 3  
Модели зависимости откликов от химического состава растворов

Номер модели	Нормированные модели	Доверительный интервал, $\Delta a$	ОСО, $S_{\text{гв}}$ , %
1	$I_{403} = 1 + 0,087X_3 - 0,051X_1X_4$	0,049	17
2	$I_{400} = 1 + 0,197X_2 + 0,084X_4$	0,065	21
3	$I_{403/400} = 1 - 0,208X_2 + 0,050X_3 - 0,058X_4 - 0,048X_1X_4$	0,041	14
4	$C(I_{403}) = 1 - 0,064X_2 + 0,110X_3 - 0,060X_1X_2X_3$	0,054	19
5	$C(I_{403}/I_{400})_{367} = 1 + 0,089X_3$	0,034	11
6	$C(I_{403}/I_{400})_{310 \text{ и } 367} = 1 + 0,039X_2X_4$	0,029	9
7	$I_{403} = 1 + 0,29X_3$	0,14	36
8	$C(I_{403}) = 1 + 0,30X_3$	0,14	37

Согласно модели (1) фактор  $X_3$  вызывает увеличение интенсивности  $I_{403}$ , что объясняется наложением линий спектров люминесценции Б(к)Ф ( $\lambda_{\text{люм}} = 404$  нм) и Б(а)П ( $\lambda_{\text{люм}} = 403$  нм). Вследствие парного взаимодействия факторов  $X_1X_4$  интенсивность линии  $I_{403}$  уменьшается, что, вероятно, обусловлено возрастанием интенсивности фона  $I_{400}$ , так как ДБ(а, h)А и Ант имеют линии спектра люминесценции в этом диапазоне длин волн ( $\lambda_{\text{люм}} = 394$  нм и  $\lambda_{\text{люм}} = 399$  нм соответственно). Коэффициенты  $a_1$  и  $a_4$  оказались незначимы на фоне воспроизводимости измерения величины  $I_{403}$ , но их совместное действие проявилось, т.к. они имеют один знак. В модели (2) увеличивается интенсивность фона  $I_{400}$  в присутствии Б(в)Ф и Ант, которые имеют интенсивные линии люминесценции ( $\lambda_{\text{люм}} = 396$  нм и  $\lambda_{\text{люм}} = 399-402$  нм соответственно) вблизи  $\lambda_{\text{ф}}$ . Большой вклад фактора  $X_2$  (20%) в величину  $I_{400}$ , по сравнению с фактором  $X_4$ , обусловлен селективностью возбуждения Б(в)Ф излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}} = 367$  нм (табл. 1). Воспроизводимость измерения интенсивностей  $I_{403}$  и  $I_{400}$  довольно низкая, что обусловлено нестабильностью работы аппаратуры и условий кристаллизации раствора, а также неточностью установки образца в спектрометр.

Оценена возможность снижения случайной составляющей погрешности результатов анализа с помощью стандартизации аналитического сигнала по уровню фоновой люминесценции, т.е. рассчитана модель, в которой откликом служило отношение интенсивностей  $I_{403}/I_{400}$ . Модель (3) показывает, что случайные погрешности при ис-

пользовании аналитического параметра  $I_{403}/I_{400}$  в значительной мере учитываются: воспроизводимость измерения отклика улучшается в 1,2 раза, хотя, в соответствии с законом накопления погрешностей, она должна вырасти до 27%. Сложность модели (3), вероятно, прежде всего связана с уменьшением значения доверительного интервала  $\Delta a$  ее коэффициентов. Коэффициент при Б(в)Ф не изменил своего абсолютного значения, но поменял знак, так как величина  $I_{400}$  стоит в знаменателе отклика данной модели. Коэффициенты при Б(к)Ф и Ант несколько уменьшились, хотя эти изменения находятся в пределах погрешности эксперимента.

Добавка определяемого компонента в пробы для учета межкомпонентных взаимодействий является распространенным приемом для многих методов анализа, так как фактически представляет создание образца сравнения на основе анализируемого материала. Поэтому в своих исследованиях мы оценили эффективность применения способа добавок для количественного определения Б(а)П. При этом рассмотрели два случая: в качестве аналитического параметра используется интенсивность  $I_{403}$  (модель 4) и отношение интенсивностей  $I_{403}/I_{400}$  (модель 5).

Значение  $S_{\text{гв}}$  для модели (4) практически не изменилось, хотя, в соответствии с законом накопления погрешностей, должно возрасти до 24 %, так как в расчетной формуле содержания Б(а)П присутствуют две интенсивности  $I_{403}$ , измеренные от естественной пробы и пробы с добавкой. Следовательно, способ добавок частично учитывает

влияние неконтролируемых факторов на результат анализа. Кроме влияния Б(к)Ф на результаты анализа, проявилось незначительное отрицательное влияние Б(в)Ф. Последний эффект, вероятно, обусловлен повышением интенсивности  $I_{400}$  из-за наличия в спектре Б(в)Ф линии с  $\lambda_{\text{люм}} = 396$  нм, что приводит к уменьшению высоты пика  $I_{403}$  для естественной пробы. Проба с добавкой имеет большее содержание Б(а)П, поэтому неправильное определение фона в меньшей степени влияет на ее аналитический сигнал  $I_{403}$ . Если принять во внимание эти два замечания и формулу расчета содержания Б(а)П

$$C_{\text{Б(а)П}} = I_{403} \Delta c / (I'_{403} - I_{403}),$$

то становятся понятны причины отрицательного знака коэффициента  $a_2$  в модели (4) и его незначимость в модели (1).

На воспроизводимость измерения отклика модели (5) стабилизирующее действие оказывает использование при расчете содержания Б(а)П отношения интенсивностей  $I_{403}/I_{400}$  и добавки определяемого компонента, что приводит к снижению  $S_{\text{гв}}$  до 11 %. В этих условиях на результаты анализа влияет только Б(к)Ф, действие которого в условиях нашего эксперимента (15 нг/см<sup>3</sup> от среднего значения) приводит к завышению результатов определения Б(а)П на 8,2 % отн., т.е. примерно 0,5 % отн. на 1 нг/см<sup>3</sup> Б(к)Ф. Таким образом, при определении Б(а)П в неочищенных экстрактах необходимо учитывать содержание в пробе Б(к)Ф. Влияние Б(к)Ф на аналитическую линию Б(а)П учитывали путем селективного возбуждения мешающего компонента излучением с длиной волны 310 нм. Расчет проводили по формуле  $I_{\text{Б(а)П}} = (I_{403}/I_{400})_{367} - 0,2(I_{403}/I_{400})_{310}$

В модели (6), после введения поправки на содержание в пробе Б(к)Ф, коэффициент  $a_3$  стал незначим, но проявилось парное взаимодействие  $X_2X_4$ . Однако его вкладом в суммарную погрешность анализа можно пренебречь на фоне воспроизводимости результатов анализа. Некоторое расхождение значений  $S_{\text{гв}}$ , полученных для откликов моделей (5) и (6), как показали оценки по F-критерию ( $F=1,49$  при  $F(0,05;32;32)=1,8$ ), можно считать случайным.

В работах [6, 7] при постановке однофакторных экспериментов показана возможность определения Б(а)П в многокомпонентных модельных смесях ПАУ с хорошей воспроизводимостью. По данным [6], воспроизводимость определения Б(а)П в смеси 8 ПАУ характеризовалась ОСО 5 %, а в растворах 15 ПАУ – 6,6 % [7]. В работе [8] в условиях, аналогичных нашим (разрешающая способность

1,5 нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 367$  нм,  $\lambda_{\text{люм}} = 403$  нм), определяли способами добавок и внутреннего стандарта Б(а)П в растворах, содержащих 14 идентифицированных ПАУ. При этом получили погрешность, не превышающую 10 % отн. Однако во всех этих исследованиях не изучен эффект влияния Б(к)Ф.

В стандартизированной методике [14] определяют Б(а)П в промвыбросах на спектрометре “Флюорат 02” с помощью способа добавок, используя в качестве аналитического параметра интенсивность  $I_{403}$ . При этом интенсивность фона для “чистки” аналитического сигнала  $\lambda_{\text{люм}} = 403$  нм определяли  $\lambda = 398$  нм. Для определения оптимальных условий анализа этой методикой провели аналогичный вышеописанному эксперимент по оценке влияния компонентов ПАУ на интенсивность  $I_{403}$  (модель 7) и результаты анализа Б(а)П (модель 8), используя н-октановые модельные растворы (табл. 2). Модели (7) и (8) показывают, что Б(к)Ф на результаты определения Б(а)П на приборе “Флюорат 02” влияет сильнее, чем на приборе “Hitachi 650-10S”, что может быть обусловлено отличием спектральных составов возбуждающего излучения (соответственно светофильтра и монохроматора). К сожалению, в описании прибора “Флюорат 02” выделяемый светофильтром спектральный диапазон не приведен. Полученная информация показывает, что при анализе по методике [14] поправка на содержание в пробе Б(к)Ф должна быть введена в расчетную формулу Б(а)П. Воспроизводимость результатов измерения модели (7) и (8) низкая. Отметим, что применение способа добавок в какой-то степени снижает случайную составляющую погрешности.

**Методика анализа.** Проведенные исследования показали, что в основу методики низкотемпературного определения Б(а)П в почвах следует положить способ добавок, используя в качестве аналитического параметра отношение интенсивностей  $I_{403}/I_{400}$  с предварительным введением поправки на содержание в пробе Б(к)Ф. Навески почвы массой 1-50 г, в зависимости от степени загрязнения, заливали смесью н-гексан-хлороформ (1:1) на 12 часов. Проводили экстракцию путем обработки почв на УЗ-бане (“Серьга - 002”, Россия) при комнатной температуре в течение 15 минут. Эту процедуру повторяли 2-4 раза до прекращения люминесценции новой порции экстракта при облучении ее УФ-лампой со светофильтром УФС-3. Перед анализом аликвоту экстракта упаривали на водяной бане с последующим доупариванием досуха на воздухе. Сухой остаток растворяли в 2 см<sup>3</sup> н-октана, затем проводили количественное определение Б(а)П в соответ-

ствии с указанными выше условиями.

**Метрологические исследования.** Для выбора оптимальных условий анализа почв на Б(а)П оценивали погрешности, вносимые на отдельных его этапах. Для этого планировали эксперимент по схеме двухступенчатого дисперсионного анализа [15], который состоял в следующем. Пробу почвы делили на  $k$  частей ( $k$  малых проб) и из каждой части независимо экстрагировали Б(а)П, т.е. получили  $k$  экстрактов. Каждый экстракт делили на  $m$  частей, которые независимо концентрировали упариванием. Растворив концентраты в  $n$ -октане, получили  $k \cdot m$  подпроб. От каждой подпробы  $n$  раз независимо измеряли аналитический сигнал. Таким образом, для каждой пробы получали  $k \cdot m \cdot n$  результатов определения Б(а)П. Такой эксперимент выполняли для группы ( $L_1=6$ ) проб с малым содержанием Б(а)П и группы ( $L_2=22$ ) проб с большим содержанием определяемого компонента. Обработке по схеме дисперсионного анализа погрешности подвергали  $L \cdot k \cdot m \cdot n$  результатов измерений Б(а)П.

Такое планирование эксперимента позволило суммарную дисперсию  $S^2_{г\Sigma}$  воспроизводимости результатов анализа разложить на следующие компоненты:

$$S^2_{г\Sigma} = S^2_{\text{ран}} + S^2_{\text{гуп}} + S^2_{\text{гз}}.$$

Значение  $S_{\text{ран}}$  характеризует расхождение между  $n$  измерениями, полученными от одной подпробы, и зависит от стабильности условий измерения аналитического сигнала на приборе (аппаратурная погрешность). Расхождение между средними результатами, полученными для  $m$  упариваний одного экстракта, определяет дисперсию  $S^2_{\text{гуп}}$ , характеризующую стабильность условий упаривания экстракта. Расхождение между средними результатами, полученными для  $k$  экстрактов Б(а)П из одной пробы почвы, определяют дисперсию  $S^2_{\text{гз}}$ , характеризующую стабильность процессов экстрагирования. В условиях эксперимента  $k=m=n=2$ .

Незначимость дисперсии  $S^2_{\text{гуп}}$ , вероятно, связана с использованием оптимальных условий проведения этого этапа, установленных нами ранее [16]: проводили медленное упаривание экстракта под вакуумом до объема 0,5-2,0 см<sup>3</sup> с последующим высушиванием раствора на воздухе. При анализе слабозагрязненных почв выявилась погрешность  $S^2_{\text{гз}}$ , что указывает на целесообразность проведения дальнейших исследований по выяснению причин, вызывающих нестабильность процесса экстракции.

Найденные значения  $S_{г\Sigma}$  характеризуют схо-

димость результатов определения Б(а)П в почвах по разработанной методике, так как все операции анализа для двух частей пробы проводились одним аналитиком и практически одновременно (табл. 4).

**Таблица 4**  
Оценка воспроизводимости определения Б(а)П в почвах

Диапазон, нг/г	ОСО, $S_{г\Sigma}$	Число степеней свободы, $f$	После проверки однородности дисперсий	
			$S_{г\Sigma}$	$f_{\text{общ}}$
0,05-10	21	31	21	31
10-100	11	31	11	55
100-500	10	24		
500-2500	6	19	6	19

Воспроизводимость оценивали путем статистической обработки результатов независимых повторных анализов проб различных почв, отданных на анализ в шифрованном виде в разные дни или разным аналитикам. Содержание Б(а)П в них оценивалось в широких пределах (от 0,05 до 2500 нг/г), поэтому пробы сгруппировали на 4 диапазона (нг/г): 2500-500; 500-100; 100-10; 10-0,05 (табл.5).

**Таблица 5**  
Результаты дисперсионного анализа

Диапазон, нг/г	Компонент погрешности, %			
	$S_{\text{ран}}$	$S_{\text{гуп}}$	$S_{\text{гз}}$	$S_{г\Sigma}$
0,4-5,0	7,3	н/з	5,5	9,2
5,0-2500	6,2	н/з	н/з	6,2

Примечание. н/з - не значимо.

Проверка по F критерию дисперсий ( $S^2_{г\Sigma}$ ), полученных для второго и третьего диапазонов (10-500 нг/г), показала их однородность. Это позволило рассчитать среднее ОСО, равное 0,11. Для остальных диапазонов дисперсии неоднородны. Для малых содержаний Б(а)П в почвах наблюдается низкая воспроизводимость. ОСО составляет 0,21, что указывает на необходимость выяснения причин появления случайных погрешностей при их анализе.

Математическое планирование эксперимента позволило выявить и оценить влияние химического состава почв на результаты определения Б(а)П. Указанные исследования можно считать первым этапом по оценке систематической составляющей погрешности в результатах анализа Б(а)П разработанной методики. На втором этапе ее значимость оценивали методом добавок: в реальные пробы различных типов почв вводили



известное количество Б(а)П. Для этого материал пробы массой от 1 до 10 г в зависимости от содержания Б(а)П помещали в конические колбы и вводили туда н-гексановый раствор Б(а)П. Добавляли его по каплям: каждая последующая капля вводилась только после высыхания предыдущей. Такой прием не допускал соприкосновения добавки определяемого компонента со стенками стеклянного сосуда и его дном. В табл.6 приведены расчетные и найденные значения Б(а)П.

**Таблица 6**  
Правильность результатов анализа в почвах

№ пробы	Содержание Б(а)П, нг/г			
	Исходная проба	Введено	Проба с добавкой	Найдено
1	3,2	10	12,8	9,5±1,1
2	25,5	42	69	33,5±9,2
3	73	70	142	69±17
4	38,5	100	127	88±16,5
5	102	150	239	137±28
6	922	420	1310	388±119
7	722	700	1393	671±93
8	1187	1200	2312	1125±155

Сопоставление расчетных и найденных значений содержаний Б(а)П в почвах показало, что расчетные значения добавки определяемого компонента попадают в доверительный интервал ( $P=0.95$ ) их измеренных значений.

#### ЛИТЕРАТУРА

- McNair H.M. Analysis of priority pollutants - current status // Trends Anal. Chem. 1982. V.1, № 6. P.IV-VI.
- Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Л.К.Исаева. СПб.: Эколого-аналитический информационный центр "Союз", 1998. 896 с.
- Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеоиздат, 1981. 215 с.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 224 с.
- Вершинин В.И., Смирнов Ю.Н. Метод низкотемпературной люминесценции при определении полициклических ароматических углеводородов в водах. // Химический анализ объектов окружающей среды. Новосибирск.: Наука, Сиб. отд-е, 1991. С.93.
- Хесина А.Я., Петрова Т.В. Использование квазилинейчатых спектров люминесценции для количественного определения ряда полициклических ароматических углеводородов в смешанных растворах и сложных экстрактах // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т.18, № 5. С.850-855.
- Гаевая Т.Я., Хесина А.Я. Количественное определение полициклических ароматических углеводородов в индивидуальных и многокомпонентных растворах по квазилинейчатым спектрам флуоресценции и фосфоресценции // Журн. аналит. химии. 1974. Т.29, №11. С.2225-2230.
- Хесина А.Я., Хитрово И.А., Геворкян Б.З. Возможность количественного определения полициклических ароматических углеводородов в загрязнении окружающей человека среды на основе квазилинейчатых спектров люминесценции и возбуждения // Журн.прикл.спектроскопии. 1983. Т.38, №6. С.928-934.
- Сорбционные методы отбора полициклических ароматических углеводородов при количественном определении в газообразных средах / Дикун П.П., Ямшанов В.А., Шевелев К.В., Безруких В.Ю., Корягин В.А. // Гиг. и сан. 1989. №8. С.43-46.
- Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды. 3,4 - Бензпирен и другие ПАУ / Под ред. Ф.Я. Ровинского. М.:Московское отд-е гидрометеоиздата, 1986. С.95-112.
- Спектральный метод определения бенз(а)пирена в выбросах систем организованного отсоса алюминиевых заводов. Временные методические рекомендации. Л.-М.:ВАМИ, 1988. 22 с.
- РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. 3,4-Бензпирен. Метод квазилинейчатых спектров люминесценции с использованием добавок. М.:ГК СССР по гидрометеорологии, МЗ СССР, 1991. С.311-318.
- РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Определение 3,4-бензпирена. Метод квазилинейчатых спектров люминесценции на основе единого стандарта. М.: ГК СССР по гидрометеорологии, МЗ СССР, 1991. С.578-587.
- ПНДФ 13.1.15-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в промышленных выбросах по квазилинейчатым спектрам флуоресценции на анализаторе жидкости "Флуорат-02" (с криоприставкой). М.:НПФ "Люмекс", 1998. 28 с.
- Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: Изд-во Иркутского госуниверситета, 1990. С.230.
- Метрологические исследования методик определения Б(а)П в воде с помощью низкотемпературной люминесценции / Белых Л.И., Киреева А.Н., Смагунова А.Н., Пензина Э.Э., Паньков С.Д., Протасова Л.Е. // Журн.аналит.химии. 1999. Т.54, №7. С.678-684.

\* \* \* \* \*